

DEPOLYMERIZATION METHOD TO OLIGOMER CONSISTING ESSENTIALLY OF RING COMPOUND OF POLYALKYLENE ALKANOATE OR POLY(3-HYDROXYALKANOATE), AND METHOD FOR POLYMERIZING THE CYCLIC OLIGOMER

Patent Number: JP2002320499
Publication date: 2002-11-05
Inventor(s): MATSUMURA SHUICHI
Applicant(s): KEIO GIJUKU
Requested Patent: ☐ JP2002320499
Application Number: JP20010131768 20010427
Priority Number(s):
IPC Classification: C12P7/62; C08G63/78
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for converting a polyalkylene alkanoate and a poly(3-hydroxyalkanoate) to oligomers consisting essentially of repolymerizable ring compounds, and further to provide a method for producing the original polymers from the cyclic oligomers as a method of a low energy-consuming type and of a type acceptable by the environment by using an enzyme reaction.

SOLUTION: This method for producing the oligomer consisting essentially of the ring compound represented by structural formulas (1) (wherein, A is a 2-8C alkylene group; B is a 2-6C alkylene group; and m is an integer of 1-6) or (2) (wherein, R is a hydrogen atom or a 1-12C alkyl group; and n is an integer of 2-10) respectively comprises subjecting the polyalkylene alkanoate or the poly(3-hydroxyalkanoate) to the depolymerization in the presence of a hydrolytic enzyme. The method for producing the polymers comprises producing the polymers from the cyclic oligomers in the presence of the hydrolytic enzyme, or chemosynthetically producing the polymers from the cyclic oligomers.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-320499
(P2002-320499A)

(43) 公開日 平成14年11月5日 (2002.11.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 1 2 P 7/62		C 1 2 P 7/62	4 B 0 6 4
C 0 8 G 63/78		C 0 8 G 63/78	4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-131768(P2001-131768)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(71) 出願人 899000079

学校法人 慶應義塾

東京都港区三田2丁目15番45号

(72) 発明者 松村 秀一

神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14-1 慶
應義塾大学理工学部内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 4B064 AD61 AD83 CA21 CA31 CB03
CE07 DA16

4J029 AA02 AB07 AC04 EG00 JE241

KD02 KG01 KG02

(54) 【発明の名称】 ポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の環状体を主成分とするオリゴマーへの解重合方法、および前記環状オリゴマーの重合方法

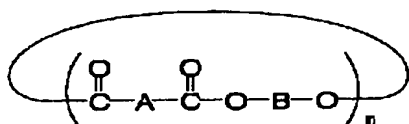
(57) 【要約】

【課題】 ポリアルキレンアルカノエートおよびポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を、再重合可能な環状体を主成分とするオリゴマーに変換する方法、および前記環状オリゴマーからもとのポリマーを製造する方法を、酵素反応を用いることにより低エネルギー消費でかつ環境受容型の方法として提供すること。

【解決手段】 前記ポリマーを加水分解酵素の存在下、解重合させることにより、下記構造式(1)または構造式(2)でそれぞれ表される環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法、前記環状オリゴマーから、加水分解酵素の存在下、あるいは化学合成的に前記ポリマーを製造する方法。

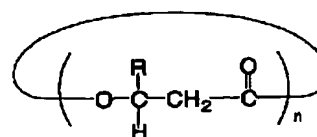
【化1】

構造式(1)



【化2】

構造式(2)



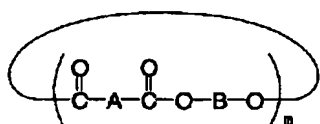
構造式(1)中、Aは炭素数2～8のアルキレン基を表し、Bは炭素数2～6のアルキレン基を表す。mは1～6の整数を表す。構造式(2)中、Rは水素原子または炭素数1から12のアルキル基を表し、nは2～10の整数を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンアルカノエートを加水分解酵素の存在下、解重合させることにより、下記構造式(1)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【化1】

構造式(1)



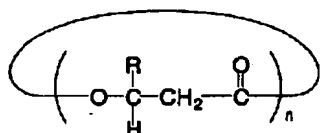
式中、Aは炭素数2～8の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、Bは炭素数2～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。mは1～6の整数を表す。

【請求項2】 加水分解酵素がリパーゼであることを特徴とする請求項1に記載の環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【請求項3】 ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を加水分解酵素の存在下、解重合させることにより、下記構造式(2)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【化2】

構造式(2)



式中、Rは水素原子または炭素数1から12の直鎖状または分岐状のアルキル基を表し、nは2～10の整数を表す。

【請求項4】 加水分解酵素がリパーゼであることを特徴とする請求項3に記載の環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【請求項5】 前記式(1)または(2)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを、加水分解酵素の存在下、重合させることを特徴とするポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の製造方法。

【請求項6】 前記式(1)または(2)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを、重合触媒の存在下、重合させることを特徴とするポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酵素による、ポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)から再重合性環状オリゴマーへの変

換、および前記環状オリゴマーからポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)への変換に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年地球温暖化など地球環境がますます悪化しつつある危機的状況において、限りのある炭素資源(C資源)の有効利用と有限エネルギー資源の節約の観点から、サステナブル材料利用システムの構築が急がれている。高分子製品についてみると、使用後はそのまま再使用されるか(この中にはPETボトルの繊維素材化なども含まれる)、リサイクルされるかあるいは廃棄されている。リサイクルの方法としては、マテリアルリサイクル法、ケミカルリサイクル法、サーマルリサイクル法などが用いられているが、マテリアルリサイクル法は分子量低下などの品質劣化を伴い、ケミカルリサイクル法はエネルギー多消費型であり、またサーマルリサイクル法は多量の炭酸ガスが発生するなど、それぞれ問題を内包している。炭素資源の有効利用の観点からは、最終的にはケミカルリサイクル法により原料に戻すことが理想的である。ケミカルリサイクル法には、解重合反応によるモノマーの回収や化学的分解反応による原料モノマー回収が知られている。しかし、化学的分解や熱分解により解重合を行った場合、生成する低分子化合物の両末端は不規則であるので、これをそのまま再重合させることは不可能で、さらに異性化反応や精製等を行う必要がある。また、たとえばポリエステルをNaOHの存在下、高温・高圧で加水分解させると、得られるカルボン酸はNa塩として存在するので、これを酸により中和しなければならない。したがって、いずれの方法もエネルギー多消費型で、さらに無機塩(NaCl等)を排出するなど、環境に対する負荷は大きく、また一般に採算性は低い。

【0003】また再利用の観点からははづれるが、環境に対する負荷が小さいポリマーとして、地中のバクテリア等により分解されるいわゆる生分解性ポリマーが注目され、種々の生分解性ポリマーが提案されている。たとえば生分解性ポリマーとして生分解性ポリエステルが知られている。その代表的なものとしてはポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ジオールとコハク酸との重縮合ポリエステルなどの脂肪族ポリエステルが挙げられる。

【0004】しかし、ポリカプロラクトンなどの生分解性ポリマーは環境に対する負荷は小さいものの、その原料は回収されないため、炭素資源が有効利用される完全循環型再利用の範疇に入るものではなく、理想的なポリマー分解方法とは云い難い。したがって、生分解性ポリマーと同様、石油エネルギー等の高エネルギーを必要とせずに低分子化合物に分解でき、しかも低分子化合物が有効利用でき、なお望むならばその低分子化合物から元のポリマーが同様に高エネルギーを消費せず得られるのであれば、低エネルギー消費型で完全循環型のポリマー

製造・分解法を構築することができる。

【0005】一方、ポリカプロラク톤の生分解性や酵素分解性については古くは1970年代から多くの研究論文が発表され、自然界における完全生分解性はほぼ共通認識となっており、「Y. Tokiwa, T. Suzuki, *Nature* 270, 76 (1997)」、「Y. Tokiwa, T. Suzuki, K. Takeda, *Agric. Biol. Chem.* 52, 1936 (1998)」には、ポリカプロラク톤の酵素分解について記載されている。また、本発明者は先に、ポリカプロラク톤が酵素触媒により液状オリゴマー（液状の低分子量体）に分解し、このものは酵素により再重合できることを見だし、ポリカプロラク톤の新規リサイクル法として発表した（S. Mtsunura, H. Ebata, K. Toshima, *Macromol. Rapid. Commun.* 21, 860(2000)）

しかし、この方法は、ポリカプロラク톤のオリゴマーへの分解過程で水分量や不純物の影響を強く受け、生成するオリゴマーの分子量などの性状が異なり、分解反応を精密に制御することは困難である。また、オリゴマーを用いた重合反応では、減圧操作を必要とし、さらに共重合における正確な組成制御が難しく、得られる分子量分布が広くなることなど、改善の余地が残されている。

【0006】一方、 ϵ -カプロラク톤を酵素触媒を用いて重合する方法も知られている（「D. Khani, A. L. Gutman, D. H. Kohn, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 31, 1221 (1993)」、「H. Uyama, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* 1994, 1149」、「R. T. McDonald, S. K. Pulapura, Y. Y. Svirkin, R. A. Gross, D. L. Kaplan, G. Swift, S. Wolk, *Macromolecules* 28, 73 (1995)」、「H. Uyama, K. Takeya, N. Hbshi, S. Kobayashi, *Macromolecules* 28, 7046 (1995)」、「G. A. R. Nobes, R. J. Kazlauskas, R. H. Marchessault, *Macromolecules* 29, 4829(1996)」、「L. A. Henderson, Y. Y. Svirkin, R. A. Gross, D. Kaplan, G. Swift, *Macromolecules* 29, 7759(1996)」、「A. Cordova, T. Iversen, K. Hilt, M. Marti nelli, *Polymer* 39, 6519(1998)」）。さらに、 ϵ -カプロラク톤と環状トリメチレンカーボネートモノマーとの酵素触媒共重合についても知られている（Deng, F. ; Gross, R. A. *Int. J. Biolog. Macromol.* 1999, 25, 153.）

この方法は、酵素を用いるため低エネルギー・低環境負荷の方法であるといえる。しかし、 ϵ -カプロラク톤の酵素触媒重合は、重合速度が若干遅いことや、モノマーが低エネルギー・低環境負荷の酵素法により得られないという課題が残されていた。

【0007】この状況のもとで、本発明者は、先に、ポリカプロラク톤およびポリトリメチレンカーボネートについて、高エネルギーを必要とせずに低分子化合物に分解でき、しかもその低分子化合物を有効利用して元のポリマーを同様に高エネルギーを消費せず得る方法を提案した（特願2000-198866号、特願2000-

-198867号）。この方法は、カプロラク톤重合体またはトリメチレンカーボネート重合体を、加水分解酵素の存在下、解重合する方法であり、解重合によりジカプロラク톤またはトリメチレンカーボネートオリゴマーが得られ、また、これらを加水分解酵素の存在下、重合させることにより、元の重合体を得ることができる。したがって、この方法により、低エネルギー消費型で完全循環型のポリマー製造・分解法を構築することが可能になった。そして、このような完全循環型のポリマーの製造・分解法を他のプラスチックについても実現させることが望まれる。

【0008】ところで、ポリブチレンサクシネート（PBS）は、1, 4-ブタンジオールをコハク酸から石油化学工業のプロセスにより得られることから、代表的な化学合成系生分解性プラスチックとして、ポリ乳酸やポリカプロラク톤とともに実用化が図られている。さらに近年、生分解性を特徴とした新製品や用途開発も行われており、昭和高分子（株）から「ビオノーレ」の商品名で1994年から上市されている。PBSは融点約114℃、ガラス転移温度-32℃を有する脂肪族ポリエステルであり、柔軟でポリエチレンやポリプロピレン並みの抗張力がある。また、ポリブチレンサクシネート／アジペート共重合体（PBS/A）（商品名「ビオノーレ」）も検討されている。PBSやPBS/Aの生分解性については、古く1970年代から研究論文が出されており、自然界における完全分解性はほぼ共通認識となっている。

【0009】また、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）（PHB）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート／バリレート）（P（HB/V））などのポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）（PHA）は、微生物が細胞内で合成する脂肪族ポリエステルとして知られるもので、光合成により得られる糖質を炭素源にして発酵生産されることから、広い意味での循環型生分解性プラスチックとして実用化が検討されている。この「循環型」の意味は、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）は、生分解により二酸化炭素と水に分解され、この二酸化炭素が光合成により再度糖質となり、これを原料として微生物合成により再び元の重合体が生合成されるということである。したがって、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）を廃棄せずに再利用する意味での完全循環型の利用方法は、現時点では実現されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、ポリアリカノエートおよびポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）を、再重合可能な環状体を主成分とするオリゴマーに変換する方法、および前記オリゴマーからもとのポリマーを製造する方法を、酵素反応を用いることにより低エネルギー消費でかつ環境受容型の方法として提

供するものである。

【0011】

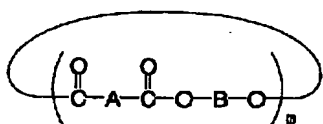
【課題を解決するための手段】本発明の前記目的は、以下の環状体を主成分とするオリゴマーの製造方法、および前記環状オリゴマーからポリマーを製造する方法を提供することにより解決される。

(1) ポリアルキレンアルカノエートを加水分解酵素の存在下、解重合させることにより、下記構造式(1)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【0012】

【化3】

構造式(1)



【0013】式中、Aは炭素数2～8の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、Bは炭素数2～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。mは1～6の整数を表す。

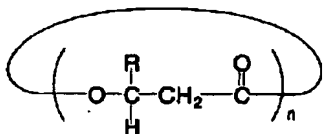
(2) 加水分解酵素がリパーゼであることを特徴とする前記(1)に記載の環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【0014】(3) ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を加水分解酵素の存在下、解重合させることにより、下記構造式(2)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

【0015】

【化4】

構造式(2)



【0016】式中、Rは水素原子または炭素数1から12の直鎖状または分岐状のアルキル基を表し、nは2～10の整数を表す。

(4) 加水分解酵素がリパーゼであることを特徴とする前記(3)に記載の環状体を主成分とするオリゴマーを製造する方法。

(5) 前記式(1)または(2)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを、加水分解酵素の存在下、重合させることを特徴とするポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の製造方法。

(6) 前記式(1)または(2)で表される環状体を主成分とするオリゴマーを、重合触媒の存在下重合させる

ことを特徴とするポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の製造方法。

【0017】

【発明の実施の形態】

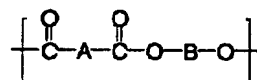
【0018】本発明は、加水分解酵素の存在下、ポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を解重合して、環状体を主成分とするオリゴマー(以下において単に「環状オリゴマー」ということがある)を得る方法であり、さらに、前記環状オリゴマーからポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を製造する方法に関する。前記の解重合は加水分解酵素を用いることにより、また、環状オリゴマーを原料としてポリマーを製造するには加水分解酵素を用いる他、化学合成的に、すなわち、触媒(たとえばポリエステル重合触媒)の存在下に製造することが可能である。化学的分解や熱分解により解重合を行った場合、生成する低分子化合物の両末端は不規則で、これを再重合させて高分子化することは不可能であるが、本発明の解重合法により、容易に再重合可能な環状オリゴマーが生成し、この環状オリゴマーは、加水分解酵素の存在下または化学合成的に容易に重合して高分子化する。これに対し、化学合成的に、ジカルボン酸とジオールからポリエステルを、また、ヒドロキシカルボン酸からポリエステルを製造するには、高温、高圧または減圧、化学触媒等が必要であり、本発明の環状体を主成分とするオリゴマーを用いる場合と比較し、高エネルギー消費の製造法となる。

【0019】[ポリアルキレンアルカノエートの解重合] まず、ポリアルキレンアルカノエートを加水分解酵素により解重合して環状オリゴマーを得る方法について説明する。解重合に用いるポリアルキレンアルカノエートは、炭素数4～10のジカルボン酸と炭素数2～6のジオールを原料とするポリエステルであり、下記構造式(3)で示される繰り返し単位を有するポリマーである。ジカルボン酸とジオールは2種以上用いてもよい。

【0020】

【化5】

構造式(3)

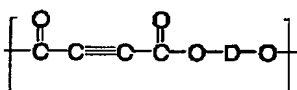
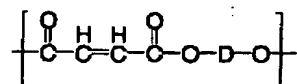


【0021】前記構造式(3)中、Aは炭素数2～8の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、Bは炭素数2～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。AおよびBはそれぞれ、2つ以上の異なるものであってもよい。たとえば、前記のA=(CH₂)₂、B=(CH₂)₄の場合、ポリブチレンサクシネートである。ジカルボン酸およびジオール(AおよびB)はそれぞれ、2つ以上の異なるもの(共重合体)であってもよい。さら

に、本発明のポリアルキレンアルカノエートとしては、前記構造式(3)で示される以外の繰り返し単位、たとえば、以下で示すような繰り返し単位(単位中、Dは炭素数2~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基を表す)を、50モル%以下含んでいてもよい。

【0022】

【化6】

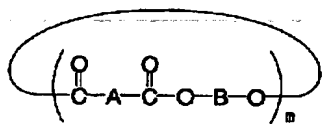


【0023】ポリアルキレンアルカノエートの分子量(数平均分子量)は特に制限はない。ポリアルキレンアルカノエートの末端基部分にはポリマー合成法により決定されるいずれの置換基によって置換されていることが可能である。前記のごときポリアルキレンアルカノエートを加水分解酵素を用いて、解重合することにより、下記構造式(1)で示される環状オリゴマーが得られる。

【0024】

【化7】

構造式(1)



【0025】前記構造式(1)中、Aは炭素数2~8の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、Bは炭素数2~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。mは1~6の整数を表す。AおよびBはそれぞれ、2つ以上の異なるものであってもよい。

【0026】本発明のポリアルキレンアルカノエートの解重合は、ポリアルキレンアルカノエートを適当な溶剤に溶解し、それに加水分解酵素を加えて解重合溶液を調製し、該溶液を適切な温度に保持しつつ、好ましくは攪拌しながら、適切な時間解重合反応をさせることにより行われる。ポリアルキレンアルカノエートは、最初のポリアルキレンアルカノエートの分子量には無関係に前記構造式(1)で示される環状オリゴマーに解重合する。本発明の解重合反応においては、たとえばポリアルキレンアルカノエートを酵素で処理することにより、環状オリゴマーを収率70%以上で得ることができる。

【0027】本発明の解重合に用いる酵素としてはエステル結合に作用する加水分解酵素であれば特に制限なく使用される。また、酵素は、固定化していても固定化していなくてもよいが、環状オリゴマーの回収や酵素の再

利用の観点からは固定化しているものが利便である。加水分解酵素としては入手のしやすさと酵素の熱安定性によりリパーゼが好ましく、中でも*Candida antarctica*由来のリパーゼ(以下において「CAリパーゼ」ということがある。)が好ましい。リパーゼとしては、例えば、*Candida antarctica*由来の固定化酵素である、ノボザイムジャパン(株)の「Novozym 435(商品名)」を挙げることができる。本発明の解重合における酵素(固定化酵素を含む)の添加量は、ポリマー当たり酵素を少なくとも1質量%、好ましくは、少なくとも10質量%である。1質量%未満では、反応速度は著しく低下するので前記添加量が適切である。また、酵素の添加量を多くすると反応速度は大きくなるが、余り多くても実際的ではないので、多くとも500質量%程度が適切である。

【0028】前記溶媒としてはアセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなど、ポリアルキレンアルカノエートを溶解し、かつ酵素を失活させない溶媒であれば制限なく使用することができる。水やアルコールは、生成する環状オリゴマーの酵素分解を引き起こすので好ましくない。

【0029】ポリアルキレンアルカノエートの溶媒中の濃度が小さい方が環状オリゴマーの生成率が高い傾向にあり、濃度が高くなると線状のオリゴマーが生成しやすい。たとえば、アセトニトリル1Lに対し、ポリブチレンサクシネートを1.0g含む溶液の場合には、3量体をメインとし少量の2、4、5量体が生成するが、60g/Lに濃度を上げると、線状のものがメインとなる。

【0030】一般的に、解重合反応溶液に含まれるポリアルキレンアルカノエートの濃度は、1~300g/L、中でも5~50g/Lが適切である。1g/Lより低い濃度の場合には、収率自体は特に低くないが濃度が低いと得られる環状オリゴマーの量を十分に確保しにくく、また300g/Lを超えると環状オリゴマーへの変換率が低下するので、前記範囲が好ましい。

【0031】さらに、溶媒としては水は適切ではないが、解重合の系の中に全く水が存在しないと加水分解酵素の活性が保てないので、系に微量の水分を添加することが好ましい。酵素自体が水分を保持している場合には、水を添加する必要はない。酵素の活性を保つための水分は、反応系中ポリアルキレンアルカノエートに対して1~10質量%程度である。解重合の温度は25~90℃、好ましくは50~80℃である。25℃より低い温度では解重合速度が小さく、また90℃を超えると酵素の失活が起こり易いので前記範囲が適切である。また、解重合の反応時間は5~48時間程度であることが望ましい。5時間より短いと充分解重合が進行せず、一方、48時間以上行ってもそれ以上解重合は進行せず経済的に不利となるので前記範囲が適切である。

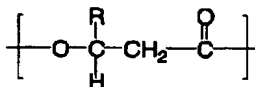
【0032】[ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)]

の解重合] 次に、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の解重合について説明する。ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)は、下記構造式(4)で示される重合単位を有するポリマーであり、式中、Rは水素原子または炭素数1から12の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。

【0033】

【化8】

構造式(4)



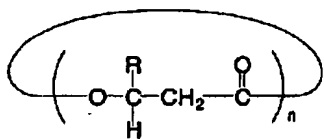
【0034】前記Rは、水素原子および炭素数1~12のアルキル基より選ばれる、異なる2種以上(共重合体)であってもよい。Rがメチル基の場合、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)であり、Rがメチル基および水素原子の場合3-ヒドロキシ酪酸/3-ヒドロキシプロピオン酸共重合体(PHB/PHP)であり、Rがメチル基およびエチル基の場合3-ヒドロキシ酪酸/3-ヒドロキシバレリアン酸共重合体(PHB/PHV)である。これらは、微生物が産生するポリマーとして知られている。ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の末端基部分にはポリマー合成法により決定されるいずれの置換基によって置換されていることが可能である。

【0035】ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を解重合することにより下記構造式(2)で示される環状オリゴマーが得られる。構造式(2)中、Rは水素原子または炭素数1~12の直鎖状または分岐状のアルキル基を表し、nは2~10の整数を表す。Rは水素原子および炭素数1~12のアルキル基から選ばれる2つ以上の異なるものであってもよい。

【0036】

【化9】

構造式(2)



【0037】ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の解重合は、前記のポリアルキレンアルカノエートの解重合と同様に行うことができる。用いる加水分解酵素は、ポリアルキレンアルカノエートの解重合の場合と同様である。酵素(固定化酵素を含む)の使用量は、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)に対し、少なくとも1質量%、好ましくは、少なくとも50質量%である。1質量%未満では、反応速度は著しく低下するので前記添加量が適切である。また、酵素の添加量を多くすると反応速度は大きくなるが、余り多くても実際的ではないの

で、多くとも400質量%程度が適切である。また、溶媒は、ジクロロエタン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエンなど、ポリアルキレンアルカノエートを溶解し、かつ酵素を失活させない溶媒であれば制限なく使用することができる。水やアルコールは、生成する構造式(2)の環状オリゴマーの酵素分解を引き起こすので好ましくない。反応温度は、30~80℃、好ましくは50~75℃、反応時間は5~72時間程度が適切である。

【0038】一般的に、解重合反応溶液に含まれるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の濃度は、10~200g/L、中でも20~100g/Lが適切である。10g/Lより低い濃度の場合は、分解速度が遅くなり環状オリゴマーの量を十分に確保しにくく、また200g/Lを超えると原料ポリマーの溶解性が低下するので、前記範囲が好ましい。また、解重合系の水分量は、多すぎると、ポリマーの溶解性が低下して結果的に収量が低下し、また、水分量が少なすぎても酵素の活性が低下するので、水分量は2~10質量%程度が適切である。前記のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の解重合により、環状オリゴマーを収率30%以上で得ることができる。また、未反応のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)は回収し、繰り返し再度解重合反応を行うことにより同じように分解させ、環状オリゴマーを同様な収率で得ることができる。

【0039】[環状オリゴマーの重合] 本発明の構造式(1)および(2)で示される環状オリゴマーの重合は、前記環状オリゴマーを適当な溶剤に溶解し、それに加水分解酵素を加えて重合溶液を調製し、該溶液を適切な温度に保持しつつ、好ましくは攪拌しながら、適切な時間重合反応をさせることにより行われる。ポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の解重合により環状オリゴマーが生成する酵素反応は、可逆反応であるので、環状オリゴマーを加水分解酵素、たとえばリパーゼにより重合させることができる。加水分解酵素は固定化されていても固定化されていなくてもよい。環状オリゴマーの重合に用いるリパーゼとしてはCAリパーゼ(*Candida antarctica* lipase)、PPL(porcine pancreatic lipase)、*Candida cylindracea* lipase、Lipase PS、Lipozyme IMなど、制限なく用いることができるが、特に*Candida antarctica*由来のリパーゼ(CAリパーゼ)が好ましく用いられる。CAリパーゼを用いることにより、極めて高いモノマー変換率で前記環状オリゴマーを重合させることが可能になった。リパーゼとしては、例えば、*Candida antarctica*由来の固定化酵素であるノボザイムズジャパン(株)のNovozym 435(商品名)を挙げることができる。

【0040】構造式(1)で示される環状オリゴマーを加水分解酵素を用いて重合させることにより、数平均分

子量で1万程度までの分子量のポリアルキレンアルカノエートが得られ、また、構造式(2)で示される環状オリゴマーを重合させることにより数平均分子量で1万程度までの分子量のポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)を得ることができる。また、前記環状オリゴマーの変換率は100%を達成することも可能である。本発明の構造式(1)および(2)の環状オリゴマーの重合における酵素(固定化酵素を含む)の添加量は、環状オリゴマー当たり酵素0.1~50質量%、好ましくは、酵素0.1~10質量%である。0.1質量%未満では、重合速度が低下し、モノマー変換率も低くなりやすく、また、50質量%を超えると生成するポリマーの分子量が低くなりやすいので、前記範囲が適切である。

【0041】構造式(1)および(2)の環状オリゴマーを溶解させる溶媒としては、酵素を失活させない溶媒、たとえばアセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロピルエーテル、トルエン、ベンゼン等が用いられる。酵素活性を保つための反応系中の水分量は前記ポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)の解重合の場合と同様である。前記構造式(1)の環状オリゴマーの他に、 ϵ -カプロラクトンまたはそのオリゴマーや乳酸オリゴマー等の環状オリゴマーを用いて共重合させることも可能で、これらの環状オリゴマーからの単位をもつ共重合ポリエステルも容易に得ることができる。前記構造式(2)の環状オリゴマーの他に、共重合モノマーとして、ラクチド、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ベンジル β -マロラクトネート、ペンタデカノラクトンなどの環状ラクトンや、トリメチレンカーボネート、メチルトリメチレンカーボネート、ジメチルトリメチレンカーボネートなどの環状カーボネートを共重合させることが可能である。したがって、前記構造式(2)の単位の他に、他のラクトン単位、カーボネート単位を有するポリエステルまたはポリエステルカーボネートを容易に製造することができる。

【0042】前記構造式(1)および(2)の環状オリゴマーの重合も可逆反応であるので、生成した重合体から環状オリゴマーへの解重合を抑制するためには、特に重合系の水分量を抑え、重合温度を高くすることが好ましい。前記重合反応において、加水分解酵素の環状オリゴマーに対する割合は、1:1000~1:2の範囲が適している。重合の温度は、30ないし85℃が可能であるが、特に40ないし75℃の範囲内で行うことが好ましい。30℃より低いと反応速度が小さくなり、また、85℃を超えると、酵素の失活が生ずるので、重合温度は前記範囲が適している。一般に、前記環状オリゴマーの重合は、ポリマーからの解重合の際の温度より高いことが好ましい。反応時間は、0.5~48時間が適当である。0.5時間より短いと十分反応が進行せず、また、48時間を超えると生成したポリマーが解重合を

起こしたりするので、前記時間範囲が好ましい。

【0043】[環状オリゴマーからポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)の化学的合成]一例を挙げると、絶対乾燥条件下、環状オリゴマーに対して0.1質量%のジスタノキサンを触媒として加え、100℃で、塊状重合を行うことにより対応するポリマーを得ることができる。

【0044】本発明の加水分解酵素によりポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)を解重合させる方法は、ワンポットによる簡便な操作でよい他、反応条件は温和でありまた低エネルギー消費でもある。また、解重合により得られる環状オリゴマーは、酵素重合に適するモノマーであり、酵素により、簡便な操作でかつ温和な条件で容易に重合可能であり、容易に元のポリマーを製造することができる。またその際、他のモノマーと共重合させることも可能である。また、前記環状オリゴマーは酵素によるだけでなく、化学合成的に、すなわち、重合触媒の存在下重合させることが可能である。さらに、前記環状オリゴマーの重合は、開環重合であるため、水等の縮合成分が発生せず、これらを反応系外に出す必要もないので、重合反応操作が簡便であるというメリットもある。さらに、解重合または重合を行うのに用いる加水分解酵素は、回収して繰り返し用いることができ、その際酵素としての活性の減少は実質的にないという有利な点を有する。したがって、本発明により、低エネルギー消費で環境に対する負荷が小さく、かつ炭素資源を完全再利用することが可能な、完全循環型の重合体利用システムを構築することが可能になった。

【0045】

【実施例】以下に実施例を示し本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

ポリブチレンサクシネート($M_n=60,000$)30mgをアセトニトリル3mLに溶解し、これに固定化リパーゼ(Novozym 435)3mgおよび水150 μ Lを添加し、70℃で24時間攪拌を行った。これにクロロホルムを少量加え、不溶の固定化リパーゼをセライトを用いて濾別し、濾液より溶媒をエバポレーターを用いて減圧濃縮し、環状体を主成分とするブチレンサクシネートオリゴマーを収率80%で得た。GPCおよびMALDI-TOF MSにより、オリゴマーの80%が3量体で、16%程度が2、4、および5量体で、残りの若干量が線状のオリゴマーであった。なお、未反応のポリマーは、前記解重合操作を繰り返すことにより、環状オリゴマーに完全に変換された。得られた環状オリゴマーの分析を行い、以下のような結果を得た。

1H NMR(300MHz, $CDCl_3$): $\delta=1.71$ (m 4H, CH_2), 2.63 (m 4H, CH_2CO), 4.11 (m 4H, $COCH_2$) .

【0046】実施例2

ポリ(3-ヒドロキシ酪酸) ($M_n=230,000$) 25mgをジクロロエタン0.25mLに溶解し、これに固定化リパーゼ(Novozym 435) 70mg、トルエン0.25mLおよび水2 μ Lを添加し、70℃で48時間撹拌を行った。これにクロロホルムを少量加え、不溶の固定化リパーゼをセライトを用いて濾別し、濾液より溶媒をエバポレーターを用いて減圧濃縮し、3量体をメインとする環状3-ヒドロキシ酪酸オリゴマーを得た。なお、未反応のポリマーは、前記解重合操作を繰り返すことにより、環状オリゴマーに完全に交換された。得られた環状オリゴマーの分析を行い、以下のような結果を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): $\delta=1.3$ (d, 3H, $J=5.0\text{Hz}$, CH₃), 2.6 (m, 2H, CH₂), 5.3 (m, 1H, CH)

【0047】実施例3

数平均分子量が230,000の3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシバレリアン酸との共重合体(P3HB/V) (共重合モル比およそ92/8) 25mgを、ジクロロエタン0.25mLに溶解し、これに固定化リパーゼ(Novozym435) 70mg、トルエン0.25mL、および水2mLを添加し、70℃で48時間撹拌を行った。これにクロロホルムを少量加え、不溶の固定化リパーゼをセライトを用いて濾別し、濾液をエバポレーターを用いて減圧濃縮し、環状3量体をメインとする、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシバレリアン酸とのコオリゴマーを得た。得られたコオリゴマーの分子構造をMALDI-TOF MSで分析を行い、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシバレリアン酸のユニットが含まれることを確認した。環状オリゴマー中の3-ヒドロキシバレリアン酸ユニットは、元の共重合体中の含有量に依存しており、3-ヒドロキシバレリアン酸8%の共重合体の分解生成物である環状3量体は、大部分が3-ヒドロキシ酪酸ユニットからなり、約8%に相当する分が、環化体中に3-ヒドロキシバレリアン酸ユニットを最大1ユニット含む環状オリゴマー混合物を形成していた。

【0048】実施例4

実施例1で得た3量体をメインとしこれに少量の2、4、5量体加わったブチレンサクシネート環状オリゴマー200mgをトルエン1mLに溶解し、これに固定化リパーゼ(Novozym 435) 60mg添加し、70℃で24時間撹拌し、重合を行った。反応終了後、クロロホルムを少量加え、不溶の固定化リパーゼをセライトを用いて濾別し、濾液をエバポレーターを用いて減圧濃縮し、ポリマーを定量的に得た。これを少量のクロロホルムに溶解し、大量のメタノールに加えて再沈殿させる方法により精製し、ポリブチレンサクシネートを得た。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)より求めた分子量(重量平均分子量)は9200であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): $\delta=1.71$ (m, 4H, CH₂), 2.63 (m, 4H, CH₂CO), 3.68 (2H, CH₂CH), 4.12 (m, 4H, COCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): $\delta=25.0, 25.2, 28.9, 29.0, 62.2, 64.1, 64.5, 172.2$ IR (KBr): 1717, 1167 (C=O), 2948, 1474 (CH₂)

10 【0049】実施例5

実施例2で得た3量体をメインとする3-ヒドロキシ酪酸の環状オリゴマー100mgとトリメチレンカーボネート100mgを、トルエン1mLに溶解し、これに固定化リパーゼ(Novozym 435) 60mg添加し、70℃で24時間撹拌し、重合を行った。反応終了後、クロロホルムを少量加え、不溶の固定化リパーゼをセライトを用いて濾別し、濾液をエバポレーターを用いて減圧濃縮し、ほぼ定量的に、3-ヒドロキシ酪酸とトリメチレンカーボネートの共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)より求めた分子量(重量平均分子量)は4500であった。得られた共重合体のポリマー構造をMALDI-TOF MSで分析を行い、3-ヒドロキシ酪酸とトリメチレンカーボネートの共重合ユニットが含まれることを確認した。

【0050】

【発明の効果】本発明の、加水分解酵素によりポリアルキレンアルカノエートまたはポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を解重合させる方法は、ワンポットによる簡便な操作でよい他、反応条件は温和でありまた低エネルギー消費でもある。また、解重合により得られる環状オリゴマーは、酵素重合に適するモノマーであり、酵素により、簡便な操作でかつ温和な条件で容易に重合可能であり、容易に元のポリマーを製造することができる。またその際、他のモノマーと共重合させることも可能である。また、前記環状オリゴマーは酵素によるだけでなく、化学合成的に、すなわち、重合触媒の存在下重合させることが可能である。さらに、前記環状オリゴマーの重合は、開環重合であるため、水等の縮合成分が発生せず、これらを反応系外に出す必要もないので、重合反応操作が簡便であるというメリットもある。さらに、解重合または重合を行うのに用いる加水分解酵素は、回収して繰り返し用いることができ、その際酵素としての活性の減少は実質的にないという有利な点を有する。したがって、本発明により、低エネルギー消費で環境に対する負荷が小さく、かつ炭素資源を完全再利用することが可能な、完全循環型の重合体利用システムを構築することが可能になった。